

**Accession Nbr :**

1995-247510 [33]

**Sec. Acc. CPI :**

C1995-113599

**Title :**

Thermoplastic polyester(s) prodn from diols and diacids etc - by polycondensation with addn of alkali or alkaline earth metal cpd, pref sodium methanolate, to high-mol. wt prods with low acid number

**Derwent Classes :**

A23

**Patent Assignee :**

(BADI ) BASF AG

**Inventor(s) :**

BRAUNE P; PETER B

**Nbr of Patents :**

12

**Nbr of Countries :**

11

**Patent Number :**

EP-663416 A2 19950719 DW1995-33 C08G-063/83 Ger 4p \*

AP: 1995EP-0100164 19950107

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE4401055 A1 19950720 DW1995-34 C08G-063/83 3p

AP: 1994DE-4401055 19940115

US5496887 A 19960305 DW1996-15 C08K-005/09 3p

AP: 1995US-0370985 19950110

JP08253572 A 19961001 DW1996-49 C08G-063/83 4p #

AP: 1995JP-0040678 19950228

EP-663416 A3 19971022 DW1998-14 C08G-063/83

AP: 1995EP-0100164 19950107

EP-663416 B1 19991027 DW1999-50 C08G-063/83 Ger

AP: 1995EP-0100164 19950107

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE59507110 G 19991202 DW2000-03 C08G-063/83  
FD: Based on EP-663416  
AP: 1995DE-5007110 19950107; 1995EP-0100164 19950107

ES2139099 T3 20000201 DW2000-13 C08G-063/83  
FD: Based on EP-663416  
AP: 1995EP-0100164 19950107

JP3329982 B2 20020930 DW2002-71 C08G-063/83 3p #  
FD: Previous Publ. JP8253572  
AP: 1995JP-0040678 19950228

KR-322956 B 20020513 DW2002-73 C08G-063/83 #  
FD: Previous Publ. KR96031503  
AP: 1995KR-0003316 19950218

CN1154973 A 19970723 DW2003-74 C08G-063/16 #  
AP: 1995CN-0102732 19950221

CN1060185 C 20010103 DW2004-74 C08G-063/16 #  
AP: 1995CN-0102732 19950221

**Priority Details :**

1994DE-4401055 19940115; 1995JP-0040678 19950228; 1995KR-0003316  
19950218; 1995CN-0102732 19950221

**Citations :**

EP-501543 (Cat. X); GB1100877 (Cat. X); GB1240743 (Cat. X);  
GB2150580 (Cat. X); JP03009923 (Cat. X); JP07401794 (Cat. X);  
2.Jnl.Ref

**IPC s :**

C08G-063/16 C08G-063/83 C08K-005/09 C08G-063/40 C08G-063/78  
C08K-005/05

**Abstract :**

EP-663416 A

The prodn. of thermoplastic polyesters (I) comprises polycondensation of dihydroxy cpds. with dicarboxylic acids or esters or ester-forming derivs. thereof in presence of an alkali or alkaline earth metal cpd. (II), in amts. of less than 1 mmole (calculated. as metal) to 1 kg polyester.

USE - Used for the prodn. of thermoplastic polyesters, esp. polyalkylene terephthalates.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of (I) with lower COOH nos. (i.e. greater hydrolytic stability) than prior-art prods. with the same high viscosity. The process also runs more evenly, to give a lighter coloured prod. which can then be subjected to solid-phase post-condensation to increase the mol. wt. still further. If butane-1,4-diol is used as the diol component, smaller amts. of diol

are converted into THF in side reactions. (Dwg.0/0)

**EP Equiv. Abstract :**

EP-663416 B

The prodn. of thermoplastic polyesters (I) comprises polycondensation of dihydroxy cpds. with dicarboxylic acids or esters or ester-forming derivs. thereof in presence of an alkali or alkaline earth metal cpd. (II), in amts. of less than 1 mmole (calculated. as metal) to 1 kg polyester.

USE - Used for the prodn. of thermoplastic polyesters, esp. polyalkylene terephthalates.

ADVANTAGE - Enables the prodn. of (I) with lower COOH nos. (i.e. greater hydrolytic stability) than prior-art prods. with the same high viscosity. The process also runs more evenly, to give a lighter coloured prod. which can then be subjected to solid-phase post-condensation to increase the mol. wt. still further. If butane-1,4-diol is used as the diol component, smaller amts. of diol are converted into THF in side reactions.

**US Equiv. Abstract :**

US5496887 A

Prodn. of thermoplastic polyesters consists essentially of polycondensing dihydroxy compounds with dicarboxylic acids or their esters or ester-forming derivatives in the presence of an alkali metal compound or an alkaline earth metal compound in an amt. of less than 1 mmol, calculated as alkali metal or alkaline earth metal, per kg of polyester. (Dwg.0/0)

**Manual Codes :**

CPI: A02-B A05-E01A1

**Update Basic :**

1995-33

**Update Equivalents :**

1995-34; 1996-15; 1998-14; 1999-50; 2000-03; 2000-13; 2002-71; 2003-74;  
2004-74

**Update Equivalents (Monthly) :**

2002-11; 2003-11; 2004-11

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 44 01 055 A 1

(51) Int. Cl. 6:  
**C 08 G 63/83**

**DE 44 01 055 A 1**

(21) Aktenzeichen: P 44 01 055.9  
(22) Anmeldetag: 15. 1. 94  
(43) Offenlegungstag: 20. 7. 95

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Braune, Peter, Dr., 55234 Erbes-Büdesheim, DE

(54) Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyesteren mit niedrigem Carboxylengruppengehalt

(57) Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyestern durch Polykondensation von Dihydroxyverbindungen mit Dicarbonsäuren oder deren Estern bzw. esterbildenden Derivaten, wobei eine Alkalimetallverbindung oder eine Erdalkalimetallverbindung in einer Menge von kleiner als 1 mMol pro kg Polyester, berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall, zugegeben wird.

**DE 44 01 055 A 1**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 05. 95 508 029/173

4/27

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyestern durch Polykondensation von Dihydroxyverbindungen und Dicarbonsäuren oder deren Estern bzw. esterbildenden Derivaten.

Verfahren der vorstehend genannten Art werden insbesondere zur Herstellung von Polyalkylenterephthalaten weltweit in großem Umfang technisch durchgeführt.

Hierbei ergibt sich jedoch, daß bei steigender Viskosität auch der Carboxylengruppengehalt (COOH-Zahl) ansteigt, wodurch das Produkt weniger stabil, insbesondere weniger hydrolysestabil, wird. Bei der Herstellung von Polymerblends oder Polymermischungen, beispielsweise mit Polycarbonaten oder Styrolcopolymeren, führt eine hohe COOH-Zahl zu unerwünschten Umestellungen.

Die Mitverwendung von Alkalimetallverbindungen bei der Polykondensation ist an sich bekannt und z. B. in der EP-A 215 364 und der EP-A 29 285 beschrieben. Die Mengen an zugesetzter Alkalimetallverbindung betragen dabei gemäß EP-A 29 285 etwa 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Polyester bzw. 0,02 bis 1 mol pro kg an Polyester (EP-215 364). Derartig relativ hohe Mengen sind jedoch im Endprodukt für manche Anwendungen nachteilig.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Polyestern der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, welches ein Produkt mit niedriger COOH-Zahl bei gleichbleibender Viskosität liefert.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß bei einem Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyestern durch Polykondensation von Dihydroxyverbindungen mit Dicarbonsäuren oder deren Estern bzw. deren esterbildenden Derivaten eine Alkalimetallverbindung oder eine Erdalkalimetallverbindung in einer Menge von kleiner als 1 mmol pro kg Polyester, berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall zugegeben wird.

Nach dem erfindungsgemäß Verfahren sind Polyester zugänglich, die bei gleichbleibender Viskosität niedrigere COOH-Zahlen aufweisen. Zudem ist das entstandene Produkt von hellerer Farbe, hydrolysestabil und für Herstellung von Polymerblends oder Polymermischungen besser geeignet. Weiterhin bietet das erfindungsgemäß Verfahren den Vorteil, daß die Herstellung der Polyester gleichmäßig abläuft und, sofern als Diolkomponente 1,4-Butandiol eingesetzt wird, daß ein geringerer Anteil an 1,4-Butandiol in einer Nebenreaktion zu Tetrahydrofuran umgesetzt wird. Zudem können die so hergestellten Polyester noch einer Festphasenkondensation (Tempern unter Stickstoffatmosphäre) unterworfen werden, wodurch Polyester mit hohem Molekulargewicht zugänglich werden.

Als Dihydroxyverbindungen können aliphatische, aromatische oder cycloaliphatische Diole eingesetzt werden.

Vorteilhaft weisen diese 2 bis 20, insbesondere 2 bis 12 C-Atome auf, besonders bevorzugt werden aliphatische Diole mit 2 bis 12 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen.

Beispielhaft seien hier Ethanol (Ethylenglykol), 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, Cyclohexandiole, Hydrochinon, Resorcin und Bisphenol A genannt, wovon Ethanol und 1,4-Butandiol besonders bevorzugt sind.

Als Dicarbonsäuren können aliphatische und/oder

aromatische Dicarbonsäuren mit vorzugsweise 4 bis 20, insbesondere 4 bis 12 C-Atomen eingesetzt werden.

Beispielhaft seien genannt Isophthalsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, alkylsubstituierte Derivate der vorstehend genannten Säuren, Naphthalindicarbonsäuren (2,6 und 2,7), aliphatische Dicarbonsäuren wie Bernsteinsäure, Adipinsäure, Sebacinsäure, Azelainsäure und Decandicarbonsäure, wovon Iso- und Terephthalsäure oder deren Mischungen besonders bevorzugt werden.

Aus dem Vorstehenden ergibt sich, daß nach dem erfindungsgemäß Verfahren besonders vorteilhaft Polyalkylenterephthalate bzw. Polyalkylenisophthalate oder Copolyester mit Tere- und Isophthalsäure als Säurekomponente hergestellt werden können.

Zusätzlich zu den vorstehend genannten Komponenten können die erfindungsgemäß hergestellten Polyester auch noch geringere Mengen, vorteilhaft weniger als 10 Mol-%, bezogen auf die jeweilige Monomerkomponente, an weiteren Einheiten enthalten, die sich beispielsweise von Hydroxycarbonsäuren ableiten.

Nach dem erfindungsgemäß Verfahren wird in einer ersten Stufe bei der Umsetzung der Ausgangsmonomere in an sich bekannter Weise weniger als 1 mmol, vorzugsweise 0,1 bis 0,9 mmol und insbesondere 0,2 bis 0,7 mmol, pro kg Polyester, einer Alkalimetallverbindung oder Erdalkalimetallverbindung (berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall) zugesetzt.

Grundsätzlich eignen sich anorganische und organische Verbindungen der Alkalimetalle, vorzugsweise von Li, Na, K, besonders bevorzugt Na-Verbindungen.

Als anorganische Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums, kommen beispielsweise die entsprechenden Silikate, Phosphate, Phosphite, Sulfate oder bevorzugt Carbonate, Hydrogencarbonate und Hydroxide in Frage.

Zu den organischen Verbindungen der (Erd-)Alkalimetalle, vorzugsweise des Natriums, gehören die entsprechenden Salze von (cyclo)aliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise bis zu 30 C-Atomen und vorzugsweise 1 bis 4 Carboxylgruppen. Beispiele hierfür sind: Alkalimetallsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Caprylsäure, Stearinsäure, Cyclohexancarbonsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure, 1,10-Decandicarbonsäure, 1,4-Cyclohexadicarbonsäure, Terephthalsäure, 1,2,3-Propantricarbonsäure, 1,3,5-Cyclohexantricarbonsäure, Trimellithsäure, 1,2,3,4-Cyclopentantetracarbonsäure, Pyromellithsäure, Benzoësäure, substituierten Benzoësäuren, Dimersäure und Trimmersäure sowie neutrale oder teilneutralisierte Montanwachssalze oder Montanwachsesestersalze (Montanate). Auch Salze mit andersgearteten Säureresten, wie z. B. Alkali-Paraffin-, Alkali-Olefin- und Alkali-Arylsulfonate oder auch Phenolate sowie Alkoholate, wie z. B. Methanolate, Ethanolate, Glykolate, können erfindungsgemäß eingesetzt werden. Bevorzugt werden Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Natriumhydroxid, Natriumsalze von Mono- und Polycarbonsäuren, insbesondere die aliphatischen Mono- und Polycarbonsäuren, vorzugsweise solchen mit 2 bis 18 C-Atomen, insbesondere mit 2 bis 6 C-Atomen und bis zu vier, vorzugsweise bis zu zwei Carboxylgruppen, sowie Natriumalkoholate mit vorzugsweise 2 bis 15, insbesondere 2 bis 8 C-Atomen verwendet. Beispiele besonders bevorzugter Vertreter sind Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumbutyrat, Natriumoxalat, Natriummalonat, Natriumsuccinat, Natriummethanolat, Natriumethanolat, Natriumglykolat. Ganz besonders bevorzugt ist

Natriummethanolat, welches besonders vorteilhaft in einer Menge von 0,2 bis 0,7 mmol, berechnet als Na eingesetzt wird. Es können auch Gemische verschiedener (Erd-)Alkalimetall-Verbindungen eingesetzt werden.

Das (Erd-)Alkalimetall oder die (Erd-)Alkalimetallverbindung werden zu einem beliebigen Zeitpunkt einer ersten Stufe der Synthese des Polyesters zugegeben, die im allgemeinen nach dem Veresterungs-/Polykondensationsverfahren, vorzugsweise jedoch nach dem Umesterungs-/Polykondensationsverfahren erfolgt. Besonders bevorzugt ist die Zugabe zu Beginn der Umesterung bei Anwendung des Umesterungs-/Polykondensationsverfahrens. Das Veresterungs-/Polykondensationsverfahren bzw. das Umesterungs-/Polykondensationsverfahren sind wohlbekannt und beispielsweise beschrieben in Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie (4. Auf.) 19, S. 61 bis 88 (1980).

Die nach dem erfundungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyester können nach ihrer Herstellung noch getempert werden, wodurch eine Viskositätsverhöhung erzielt werden kann. Üblicherweise tempert man bei Temperaturen im Bereich von 190 bis 220°C, vorzugsweise von 200 bis 210°C über einen Zeitraum von 15 bis 35 Stunden, bevorzugt 18 bis 26 Stunden.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

Bei der Herstellung eines Polyesters aus Dimethylterephthalat und Butandiol-1,4 nach dem Umesterungs-/Polykondensationsverfahren wurden bereits bei der Umesterung, d. h. mit Zugabe der Monomeren, 0,6 mmol Na in Form von Natriummethanolat (bezogen auf 1 kg Polyester, der bei vollständiger stöchiometrischer Umsetzung entsteht) zugesetzt und das Produkt in der Schmelze bzw. Lösung kondensiert.

Man erhielt ein Produkt, das eine Viskositätszahl VZ von 130 aufwies und eine COOH-Zahl von 20.

Anschließend wurde das Produkt unter Stickstoffatmosphäre bei einer Temperatur von 205°C über einen Zeitraum von 24 Stunden getempert. Es wies dann eine Viskositätszahl VZ von 180 und eine COOH-Zahl von 8 auf.

##### Beispiel 2

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch wurden bei der Umesterung 0,36 mmol Na in Form von Natriummethanolat zugesetzt. Man erhielt ein Produkt, das eine Viskositätszahl VZ von 130 aufwies und eine COOH-Zahl von 22.

Auch dieses Produkt wurde bei 205°C 24 Stunden lang getempert. Es wies dann eine VZ von 175 und eine COOH-Zahl von 10 auf.

#### Vergleichsbeispiel VI

Es wurde wie in Beispiel 1 gearbeitet, jedoch ohne den Zusatz von Natriummethanolat. Man erhielt ein Produkt, das eine VZ von 130 aufwies und eine COOH-Zahl von 52.

Nach dem Tempern wies das Produkt eine VZ von 150 und eine COOH-Zahl von 40 auf.

Die Produkte aus den Beispielen 1 und 2 waren heller und hydrolysesstabilier als das Produkt aus dem Vergleichsbeispiel VI.

Die Viskositätszahlen VZ wurde nach DIN 53728, Teil 3 (Januar '85) bestimmt.

Zur Bestimmung der COOH-Zahlen ging man wie folgt vor:

100 mg Polyester wurden in 7 ml Nitrobenzol bei 200°C gelöst. Diese Lösung wurde auf 150°C abgekühlt und mit 7 ml eines Gemisches aus 2 g Kaliumacetat pro 1 Lösung, wobei die Lösung aus 10 Gew.-% Wasser und 90 Gew.-% Isopropanol bestand, verdünnt. Dabei wurde Kalium an den Polyester gebunden und Essigsäure freigesetzt, welche titriert wurde.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von thermoplastischen Polyestern durch Polykondensation von Di-hydroxyverbindungen mit Dicarbonsäuren oder deren Estern bzw. esterbildenden Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß eine Alkalimetallverbindung oder eine Erdalkalimetallverbindung in einer Menge von kleiner als 1 mmol pro kg Polyester, berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall, zugegeben wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetallverbindung eine organische Alkalimetallverbindung eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetallverbindung ein Alkoholat eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalimetallverbindung Natriummethanolat eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkalimetallverbindung oder Erdalkalimetallverbindung in einer Menge von 0,1 bis 0,9 mmol pro kg Polyester, berechnet als Alkalimetall bzw. Erdalkalimetall, zugegeben wird.